(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】特許公報（Ｂ２）	(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)
(11)【特許番号】第２５２０４３３号	(11) [Patent Number] 2nd 520433 number
(24)【登録日】平成８年（１９９６）５月１７日	(24) [Registration Date] 1996 (1996) May 17 day
(45)【発行日】平成８年（１９９６）７月３１日	(45) [Issue Date] 1996 (1996) July 31 day
(54)【発明の名称】加工方法	(54) [Title of Invention] FABRICATION METHOD
(51)【国際特許分類第６版】　C08J　3/20　CEY　CEW　3/24　CEW　CEY	(51) [International Patent Classification 6th Edition] C08J 3/20 CEY CEW 3/24 CEW CEY
【ＦＩ】　C08J　3/20　CEY Z　CEW Z　3/24　CEW Z　CEY Z	[FI] C08J 3/20 CEY Z CEW Z 3/24 CEW Z CEY Z
【発明の数】１	[Number of Inventions] 1
【全頁数】６	[Number of Pages in Document] 6
(21)【出願番号】特願昭６２－３０９７３０	(21) [Application Number] Japan Patent Application Sho 62 - 309730
(22)【出願日】昭和６２年（１９８７）１２月９日	(22) [Application Date] 1987 (1987) December 9 day
(65)【公開番号】特開平１－１５２１３４	(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 152134
(43)【公開日】平成１年（１９８９）６月１４日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1989 (1989) June 14 day
(73)【特許権者】	(73) [Patent Rights Holder]
【識別番号】９９９９９９９９９	[Applicant Code] 999999999
【氏名又は名称】電気化学工業株式会社	[Name] DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA (DB 69-056-8985)
【住所又は居所】東京都千代田区有楽町１丁目４番１号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Yurakucho 1-4-1
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】近藤　武雄	[Name] Kondo Takeo
【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内	[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory
(72)【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】宮川　治郎

【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内

(72)【発明者】

【氏名】篠原　勝明

【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内

【審査官】　寺本　光生

(56)【参考文献】

【文献】特開昭６１－１７６６５２（ＪＰ，Ａ）

【文献】特開昭５８－６３７４０（ＪＰ，Ａ）

【文献】特開昭６４－５４０５０（ＪＰ，Ａ）

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】アクリル系エラストマーと50メッシュ以上のフルイを通過するポリフッ化ビニリデン樹脂をポリフッ化ビニリデン樹脂の融点より低い温度で混合して得られたブレンド物をポリフッ化ビニリデン樹脂の融点より低い温度で加工成形した後ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上の温度で加硫することを特徴とするアクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物の加工方法

【発明の詳細な説明】（従来の技術）　一般にゴムとプラスチックのブレンドを行なう場合には、プラスチックが溶融状態になる温度以上でゴムとのブレンドを行ない、ゴムとプラスチック相互の分散及び溶解を図ることが通例である。

（発明が解決しようとする問題点）

所が、ゴムとプラスチックが相互に分散及び溶解した場合にはそのブレンド物の加工特性はプラスチックの性質が反映されるようになり、ゴム的な性質が失われて、例えば加工温度が上昇し、ゴムの通常の成形方法において優れた成形物が得にくくなる欠点が出現するのが通例

[Name] Miyagawa　Jiro

[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1　Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Shinohara　Katsuaki

[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1　Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory

[Examiner]　Teramoto　Mitsuo

(56) [Citation(s)]

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 176652(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 58 - 63740(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 64 - 54050(JP,A)

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Mixing polyvinylidene fluoride resin which passes sieve of acrylic type elastomer and 50 mesh or greaterwith temperature which is lower than melting point of polyvinylidene fluoride resin, blendwhich it acquires with temperature which is lower than melting point of thepolyvinylidene fluoride resin molding after doing, designate that with temperature of themelting point or higher of polyvinylidene fluoride resin it vulcanizes as feature fabrication method of blend ofthe acrylic type elastomer and polyvinylidene fluoride resin which

[Description of the Invention] (Prior Art)　When blend of rubber and plastic is done generally, blendof rubber is done with temperature or higher where plastic becomes molten state,the fact that rubber and plastic mutual dispersion and melting areassured is generally.

(Problem That Invention Seeks to Solve)

However, When rubber and plastic mutually disperse and melt and as for theprocessing characteristic of blend way where property of plastic is reflectedto become, rubbery property being lost, for example fabrication temperature rises, molded article which is superior inthe conventional molding method of

であり、ゴムにプラスチックをブレンドして、加硫ゴムの性能を改良する目的の場合には、未加硫物に反映されるプラスチックの影響は可及的に少ない方が望ましい。

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンドにおいて上述の問題点を解決し、アクリル系エラストマーとフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物が未加硫の状態ではゴム組成物として挙動し、加硫後の製品においては、フッ化ビニリデン樹脂のブレンド効果が十分発揮される方法を追求した結果、本発明に到達したものである。

（問題点を解決するための手段）

即ち、本発明はアクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンドにおいて、ポリフッ化ビニリデン樹脂を50メッシュ以上のフルイを通過する粉体として、アクリル系エラストマーポリフッ化ビニリデン樹脂の融点より低い温度で混合し、ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点より低い温度加工成形した後、ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上の温度で加硫することを特徴とする加工方法である。この方法によれば、成形法と加硫後の物性を共に満足することができる。

アクリル系エラストマーとは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体をいい、通常ポリフッ化ビニリデン樹脂とブレンドして、耐燃料油性の性能を高度に得る目的の場合に用いられるアクリル系エラストマーは、エチレン０～15重量%、カルボン酸ビニリ０～40重量%、アクリロニトリル０～20重量%、アルコキシアルキルアクリレート60～100重量%を重合してなるものである。好ましいアクリル系エラストマーは、アルコキシアルキルアクリレート80～100重量%、アクリロニトリル０～20重量%、エチレン０～５重量%及び脂肪酸ビニル０～５重量%を重合してなるものである。更に望ましいアクリル系エラストマーはアルコキシアルキルアクリレート80～100重量%及びアクリロニトリル０～20重量%重合してなるものであり、特に望ましいアクリル系エラストマーはアルコキシアルキルアクリレート85～95重量%及びアクリロニトリル５～15重量%を重合してなるものである。

本発明に用いられるフッ化ビニリデン樹脂はポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンと他の共重合性モノマーとの共重合体を指し、他の共重合性モノマーとしてはヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレンビニルフロライド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピリビニルエーテル）、その他オレフィン類、アクリル酸エステルなどがあり、これらの１種または２種以上

rubber to obtain deficiency which it becomes difficultappearing is generally, plastic blends to rubber, in case of theobject which improves performance of vulcanized rubber, as for influence of theplastic which is reflected on unvulcanized matter if possible less one isdesirable.

Above-mentioned problem is solved in blend of acrylic elastomer and thepolyvinylidene fluoride resin, blend of acrylic elastomer and vinylidene fluoride resin with state of theunvulcanized behavior does as rubber composition, blend effect of vinylidene fluoride resin fullyas for result of pursuing method which is shown, is somethingwhich arrives in this invention regarding product after vulcanizing.

(Means to Solve the Problems)

Namely, temperature molding which this invention mixes with temperature which is lowerthan melting point of acrylic type elastomer polyvinylidene fluoride resin, as powder which passes sieve ofthe 50 mesh or greater in blend of acrylic type elastomer and polyvinylidene fluoride resin, polyvinylidene fluoride resin, is lowerthan melting point of polyvinylidene fluoride resin after doing, it is a fabrication method whichdesignates that it vulcanizes with temperature of melting point or higher of polyvinylidene fluoride resinas feature. According to this method, property after molding method and vulcanizationcan be satisfied together.

Acrylic elastomer calls polymer which designates acrylic acid ester as main component, theacrylic elastomer which is used in case of objective which blends withthe polyvinylidene fluoride resin usually, obtains performance of fuel oil resistance high-level, the ethylene 0 to 15 wt% and carboxylic acid ビニ jp9 0 to 40 wt% , polymerizing acrylonitrile 0 to 20 wt% and alkoxy alkyl acrylate 60 to 100 wt%,is something which becomes. Desirable acrylic elastomer, polymerizing alkoxy alkyl acrylate 80 to 100 wt% , acrylonitrile 0 to 20 wt% , ethylene 0 to 5 wt% andthe aliphatic acid vinyl 0 to 5 wt%, is something which becomes. Furthermore, desirable acrylic elastomer alkoxy alkyl acrylate 80 to 100 wt% and acrylonitrile 0 to 20 wt% polymerizing,is something which becomes, especially, desirable acrylic elastomerpolymerizing alkoxy alkyl acrylate 85 to 95 wt% and acrylonitrile 5 to 15 wt%, is something which becomes.

Vinylidene fluoride resin which is used for this invention points to copolymer of polyvinylidene fluorideand vinylidene fluoride and other copolymerizable monomer, hexafluoropropylene , pentafluoropropylene , trifluoroethylene ,the trifluorochloroethylene , tetrafluoroethylene vinyl fluoride , perfluoro (methyl vinyl ether) and perfluoro (professional ピ jp9 vinyl ether), in addition is aolefins and a acrylic acid ester etc as other copolymerizable monomer, can use for copolymerizationthese one, two or more kinds.

が共重合に用いられる。

ポリフッ化ビニリデン樹脂の粉体は50メッシュ以上のフルイを通過することが必要であり、これより粉末が粗くなるとブレンド物の性能が低下して好ましくない。望ましい粉体の粘度は250メッシュ以上のフルイを全通するものであり、更に好ましくは、300メッシュ以上のフルイを全通するものである。

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド温度はポリフッ化ビニリデン樹脂の融点より低い温度であることを必須条件であり、好ましくは融点より30℃以上低い温度である。ポリフッ化ビニリデン樹脂が、種々のポリフッ化ビニリデン樹脂の混合物である場合には、その混合物の融点の範囲の下限温度より低い温度で混合及び加工成形することが必要である。

ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上の温度でブレンドした場合にはブレンド物の粘度が著しく上昇して加工がし難くなったりブレンド物の加工成形時に、歪が残留して加硫時の寸法安定性が失われる。

上記のように特に架橋性モノマーを共重合させないアクリル系エラストマーと、ポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物の加硫の場合、用いられる架橋剤は過酸化物である。

アクリル系エラストマーの作製の際に特別の架橋剤により架橋することのできる架橋性モノマーを共重合して、その架橋剤により架橋することがしばしば行なわれる。この場合には前記のアクリル系エラストマーの単量体成分の合計100重量部に対して架橋性モノマーを0.1～10重量部共重合したアクリル系エラストマーを用い、この架橋性モノマーに対応する架橋剤によりアクリル系エラストマーの架橋を行うことができる。

架橋性モノマーの例としては、ジエン化合物、エポキシ基含有エチレン性化合物、カルボキシル基含有エチレン性化合物、活性ハロゲン含有エチレン性化合物等が挙げられるが、架橋性モノマーが本発明の加硫方法において加硫ができるものであれば本発明は有効であり、架橋性モノマーの種類は特に限定されない。

架橋性モノマーがジエン化合物の場合には、過酸化物および天然ゴム等に用いられる加硫剤が一般的に用いられ、エポキシ基含有エチレン性化合物の場合にはエポキシ樹脂に用いられる硬化剤の他、有機カルボン酸アンモニウム、ジチオカルバミン酸塩、第４級アンモニウム点、

When as for powder of polyvinylidene fluoride resin it is necessary, to pass sieveof 50 mesh or greater, this compared to powder becomes rough, performance ofthe blend decreasing, it is not desirable. viscosity of desirable powder sieve of 250 mesh or greater is somethingwhich is opened, furthermore sieve of preferably and 300 mesh or greater issomething which is opened.

Blend temperature of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin being a temperature which is lower thanthe melting point of polyvinylidene fluoride resin is required condition, is temperature which 30 °C or higher islower than preferably melting point. When polyvinylidene fluoride resin, it is a blend of various polyvinylidene fluoride resin, mixture and molding itis necessary with temperature which is lower than lower limit temperature of range ofthe melting point of blend to do.

When it blended with temperature of melting point or higher of polyvinylidene fluoride resin, viscosity ofthe blend rising considerably, processing becoming difficult to doand/or at time of molding of blend, strain remaining, thedimensional stability when vulcanizing is lost.

As description above in case of vulcanization of blend of theacrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin which do not copolymerize especially cross-linking monomer,the crosslinking agent which is used is peroxide.

Case of production of acrylic elastomer with special crosslinking agent copolymerizing cross-linking monomer which crosslinking can do, what crosslinking isdone is often done by crosslinking agent. In this case vis-a-vis total 100 parts by weight of monomer component of aforementionedacrylic elastomer it is possible to do crosslinking of acrylic elastomer, with crosslinking agent which corresponds to this cross-linking monomer making use of acrylic elastomer which thecross-linking monomer 0.1 to 10 parts by weight is copolymerized.

As example of cross-linking monomer, you can list diene compound, epoxy group-containing ethylenic compound, carboxyl group-containing ethylenic compound and active halogen-containing ethylenic compound etc, but cross-linking monomer if it is something which can dovulcanization in vulcanization method of this invention, this invention is effective, thetypes of cross-linking monomer especially is not limited.

When cross-linking monomer is diene compound, when it can use vulcanization agent which is usedfor peroxide and natural rubber etc generally, it is a epoxy group-containing ethylenic compound, other thanthe curing agent which is used for epoxy resin, organic carboxylic acid ane モニウ, dithiocarbamic acid

グアニジン類、イオン化合物、アルカリ土類金属水酸化物、鉛酸化物、酸化亜鉛を用いることができ、活性ハロゲン含有エチレン性化合物の場合には有機カルボン酸アンモニウム、有機カルボン酸アルカリ金属塩とイオン化合物の組合せを用いることができる。

過酸化物を用いて加硫す場合には、過酸化物としては一般にゴムの架橋に用いられるものが使用でき、特に制限しないが例えばジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α，α－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5－ジメチル－2,5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5－ジメチル－2,5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、1,1－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－3,3,5－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－4,4－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、2,2－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、2,2－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン等が挙げられる。

過酸化物の１分の半減期がポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上のものがより好ましい結果を与える。

過酸化物の量は制限しないが、通常アクリル系エラストマー100重量部に対し１～10重量部程度用いられる。

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物を過酸化物によって架橋するときは、多官能性単量体を併用することがより効果的であり、その量はアクリル系エラストマー100重量に対し15重量部以下が適量である。過剰の多官能性単量体は架橋物の可撓性を失うので望ましくない。多官能性単量体としはトリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが最も効果的でトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6ヘキサンジオールアクチレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレグリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、1,2－ポリブタジエン等も適用可能である。

又、過酸化物架橋に際してラジカル捕捉剤やチオ尿素誘導体を併用することは架橋物の物性のバランスをとる上で有効であり、ラジカル捕捉剤はアクリル系エラストマー100重量部に対して３重量部以下、チオ尿素誘導体は５重量部以下の使用が望ましい。ラジカル捕捉剤を多量に用いると、過酸化物を消費し、架橋物の物性バランスをとる目的から逸脱する。チオ尿素誘導体も多量に用いると架橋物の物性が却って低下する逆効果を生じる。前述の範囲内で単独あるいは併用するのが望ましい。

salt andthe quaternary ammonium point, be able to use guanidine, ionic compound , alkaline earth metal hydroxide , the lead oxide and zinc oxide, when it is a active halogen-containing ethylenic compound, combination of organic carboxylic acid ammonium, the organic carboxylic acid alkali metal salt and ionic compound can be used.

When it vulcanizes making use of peroxide, be able to use, especiallyit does not restrict, but for example di-t-butyl peroxide , t-butyl cumyl peroxide , dicumyl peroxide , , - bis (t-butyl peroxy isopropyl) benzene and 2,5-di methyl - 2,5-di (t-butyl peroxy) hexane , 2,5-di methyl - 2,5-di (t-butyl peroxy) hexyne - 3, 1,1 - bis (t-butyl peroxy) - 3,3,5 - trimethylcyclohexane and n-butyl -4,4 - bis (t-butyl peroxy) valerate , 2,2 - bis (t-butyl peroxy) butane and 2,2 - bis (t-butyl peroxy) octane etc you can list those which are usedfor crosslinking of rubber generally as peroxide.

Half-life of 1 min of peroxide result whose those of themelting point or higher of polyvinylidene fluoride resin are more desirable is given.

It does not restrict quantity of peroxide. 1 to 10 parts by weight extent it is used vis-a-vis acrylic elastomer 100 parts by weight usually.

When crosslinking doing blend of acrylic type elastomer and polyvinylidene fluoride resin with theperoxide, from fact that polyfunctional monomer is jointly used is effective, asfor quantity 15 parts by weight or less is suitable amount vis-a-vis acrylic type elastomer 100 weight. Because polyfunctional monomer of excess loses flexibility of crosslinked product, it is notdesirable. It makes polyfunctional monomer and trimethylolpropane trimethacrylate and trimethylolpropane triacrylate most being effective,the triallyl isocyanurate , triallyl cyanurate , triallyl trimellitate , trimethylolpropane triacrylate and 1,6 hexanediol アク jp8 rate ,the triethylene glycol diacrylate and polyethylene レ glycol diacrylate , also diallyl phthalate and 1,2 - polybutadiene etc arethe applicable.

To jointly use radical scavenger and thiourea derivative in case of also, peroxide crosslinking, it iseffective, when taking balance of property of crosslinked product, as forthe radical scavenger as for 3 parts by weight or less and thiourea derivative use of 5 parts by weight or less is desirablevis-a-vis acrylic type elastomer 100 parts by weight. When radical scavenger is used for large amount, it consumes peroxide, itdeviates fromobject which takes property balance of crosslinked product. When it uses also thiourea derivative for large amount, reverse effect where propertyof crosslinked product decreases rather is caused. alone or it is desirable inside

ラジカル捕捉剤としては一般に重合禁止剤又は、老化防止剤とて用いられる化合物やイオウ又はイオウ含有化合物が用いられ、代表例としてフエノチアジン、２－６ージーｔ－ブチルーＰークレゾールおよびゴム用加硫促進剤等のイオウ化合物が挙げられる。

この他にブレンド物の用途に適する様に、一般にゴム工業で用いられる種々の充填剤、可塑剤、加工助剤又は安定剤を添加することができる。

また必要に応じてニトリルゴム、水素添加ニトリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム等をブレンドすることも可能である。

充填剤の使用量はアクリル系エラストマー100重量部に対して５～300重量部添加するブレンド状態及び加工性が向上して、より効果的なブレンドが可能になる。　可塑剤としは、本発明の目的を損わないもの、即ち、組成物に対して親和性のあるもの例えばα－オレフィンのオリゴマーあるいはポリブテン、ポリエーテル、ポリエステル等があげられる。

さらに、所望により他のゴム、例えば耐燃料油性のすぐれた他の種々のゴムとの混合も可能である。

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンドおよび他の配合剤の混練にはゴム工業で用いられる通常の機器は全て適用可能である。

加硫温度は、ブレンドされるポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上であることが必要であり、好ましくは融点より10℃以上の温度が必要である。ポリフッ化ビニリデン樹脂が数種の異なった融点を有するものの混合物である時には、その混合物における最も高い融点以上であることが望ましい。最高融点を有する樹脂が僅少である時は次に高い融点以上の温度でも良いが高めに設定することが好ましい結果を与える。

ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点未満の加硫温度では、ブレンド物の加硫物の機械的特性が低下する。

（作用）

本発明の加工法によれば、ブレンド物は未加硫ゴムの状態では、極めて容易に加工でき、平滑な配合表面と内部歪の少ない未加硫ゴムの成形物ができ、加硫前後の寸

aforementioned range to jointlyuse.

As radical scavenger generally polymerization inhibitor or antioxidant て it can use compoundand sulfur or sulfur containing compound which are used, it can list phenothiazine, the2 - 6-di - t-butyl - P - cresol and vulcanization accelerator or other sulfur compound for rubber as representative example.

In addition in order to be suited for application of blend, thevarious filler, plasticizer, processing aid or stabilizer which are used generally withthe rubber industry can be added.

In addition according to need nitrile rubber, hydrogenated nitrile rubber, epichlorohydrin rubber, ethylene propylene rubber, butyl rubber andthe fluororubber etc also it is possible to blend.

As for amount used of filler 5 to 300 parts by weight blend state and fabricability whichare added improving vis-a-vis acrylic elastomer 100 parts by weight, compared to, effective blendbecomes possible. Those which it makes plasticizer and, do not impair objective of the this invention. Namely, you can list oligomer or polybutene, polyether and polyester etc of thing for example -olefin which has affinity vis-a-vis composition.

Furthermore, other rubber, also mixture with other various rubber wherethe for example fuel oil resistance is superior is possible with desire.

In blend of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin and kneading of otherformulation conventional equipment which is used with rubber industry is all applicable.

As for vulcanization temperature, it is necessary, to be a melting point or higher of polyvinylidene fluoride resin whichthe blend is done temperature of 10 °C or higher is more necessary than the preferably melting point. When being a blend of those which possess melting point where polyvinylidene fluoride resindiffers several kinds, it is desirable to be a highest melting point or higher in blend. When resin which possesses maximum melting point barely is little, it is goodnext even with temperature above high melting point, but result whose it isdesirable to set to raising, is given.

With vulcanization temperature under melting point of polyvinylidene fluoride resin, mechanical property of vulcanized product ofthe blend decreases.

(Action or Working)

According to process method of this invention, blend quite be able toprocess with state of unvulcanized rubber, easily, smooth compounding table aspect and themolded article of unvulcanized

法安定性が優れる。本発明の加硫方法により、ポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド効果、耐燃料油性、耐溶剤キレツ成長性を発揮する加硫物が得られる。

（実施例）

（１）－１　アクリル系エラストマーＡの製造

130のオートクレーブに水43kg、アクリロニトリル4kg、アクリル酸メトキシエチル36kg、ポリビニルアルコールとして電化ポバールＢ－05とＢ－17各700g、酢酸ナトリウム60g、硫酸第二鉄2g、エチレジアミン四酢酸4g、助触媒90gを入れて撹拌混合し、オートクレーブの内温を45℃とした。オートクレーブ上部の空気を窒素置換した。

別途注入口より重合開始剤水溶液を注入して、重合を進行せしめ12時間で注入を終了した。生成した重合体乳化液に芒硝水溶液を添加して重合体を凝固させ、これを水洗、脱水乾燥した重合体をアクリル系エラストマーＡとして供試した。

（１）－２　アクリル系エラストマーＢの製造

130のオートクレーブにポリビニルアルコール2120gと酢酸ナトリウム86gを溶解して65kgになるように調製した水溶液を投入し、撹拌しながら、酢酸ビニル8.6kgと２－メトキシエチルアクリレート34.6kgとクリジジルメタアクリレート160g、アリルグリシジルエーテル480gを加え乳化させ、オートクレーブ内を窒素ガス置換後、エチレンモノマーを上部から圧入した。エチレン圧は重合温度55℃で45kg/cm^{2}になるように調節した。別途注入口より重合開始剤水溶液を数回にわたり分添し、約10時間で重合を停止し、脱モノマー、ボラックス３％水溶液による凝固、脱水を行ない、脱水乾燥とた重合体をアクリル系エラストマーＢとして供試した。

（２）　ポリフッ化ビニリデン樹脂

表１に示すとおり、ヘンウオルト社製ポリフッ化ビニリデンKYNAR2800を冷凍粉砕した後、フルイ分けした試料とKYNAR2800の粉末品KYNAR2801及びKYNAR741を用いた。

rubber where internal strain is little is possible, dimensional stability ofvulcanization front and back is superior. By vulcanization method of this invention, blend effect of polyvinylidene fluoride resin, vulcanized product whichshows fuel oil resistance and solvent resistance definition ツ growth behavior is acquired.

(Working Example)

(1) Production of - 1 acrylic elastomer A

Electrification Poval B - 05 and B - 17 each 700g, sodium acc tate 60g, the iron(II) sulfate 2g and エ jp8 registration amine tetraacetic acid 4g, inserting cocatalyst 90g in autoclave of 130the water 43 kg , as acrylonitrile 4 kg , methoxyethyl acrylate 36 kg and poly vinyl alcohol, it agitatedmixed, designated internal temperature of autoclave as 45 °C. air of autoclave upper part nitrogen substitution was done.

Filling polymerization initiator aqueous solution from separate inlet port, advancing polymerization, it ended fill with 1 2 hours. Adding sodium sulfate water solution to polymer emulsion which it forms, clotting doing thepolymer, offering/accompanying you tried this water wash and dehydrationwith polymer which it dries as acrylic elastomer A.

(1) Production of - 2 acrylic elastomer B

Melting poly vinyl alcohol 2120g and sodium acetate 86g in a utoclave of 130, in order tobecome 65 kg, while throwing aqueous solution which it manufactures,agitating, emulsifying including vinyl acetate 8.6 kg and 2 - methoxyethyl acrylate 34.6 kg and Castanea crenata Sieb. et Zucc. di di jp11 methacrylate 160gand allyl glycidyl ether 480g, inside autoclave after nitrogen gas substitution, pressure insertion it did the ethylene monomer from upper part. In order with polymerization temperature 55 °C to become 45 kg/cm2, you adjusted ethylene pressure. addition it did polymerization initiator aqueous solution over several times from separate inlet port,stopped polymerization with approximately 10 hours, it did clotting and dehydration due to monomer removal and borax 3 % aqueous solution, offering/accompanying ittried with dehydration drying and it is polymer as acrylic elastomer B.

(2) Polyvinylidene fluoride resin

As shown in Table 1, freeze grinding after doing Hen ウ ortho supplied polyvinylidene fluoride KYNAR2800, the sieve powder KYNAR2801 and KYNAR741 of sample and

表　1

サンプル	KYNAR 2800粉砕品	KYNAR 2801	KYNAR 741
通過網目(メッシュ)	30	50	50
不通過網目(メッシュ)	50	—	—
融点(℃)	141－145	141－145	165－170

（３）　ブレンド

３ニーダーを用いてアクリル系エラストマー（生ゴム）1400gをベースに生ゴム投下し、１分間素練後、表２に示すポリフッ化ビニリデン樹脂と、加硫剤を除く全配合剤を投下した後３分混練し、ハキ入れ３分した後排出を行なった。混練温度は表２に示した。

排出したブレンド物は40℃で10インチロールにてシーティングを行ない、放冷後、再度90℃で10インチロールに巻付け、加硫剤の混練を行ない分出しした。

（４）　押出し

L/D＝400mm/50mmの押出機を使用して、シリンダー温度：投入口／中間部／ダイ取付口／ダイヘッド50/70/90/110℃、スクリュー回転20rpmで内径9mm外径13mmのホースを押出した。

（５）　加硫

表２及び表３に示す加硫条件で加硫を行なった。

（６）　押出品の収縮測定

表２及び表３に示すプレス加硫条件でスチーム加硫缶による加硫後ホースの長さ方向の収率（％）を測定した。

（７）　物性

加硫を行なった後、常温にて１日放置後JISK6301にて各種物性を測定した。結果を表２に示す。

但し、

溶剤キレチ成長は次の方法によって測定した。

KYNAR2800 which weredivided were used.

(3) Blend

Uncured rubber it dropped acrylic elastomer (uncured rubber) 1400g in base making use of 3 kneader,after 1 minute blending, after dropping all additive which excludes polyvinylidene fluoride resin andthe vulcanization agent which are shown in Table 2 3 min it kneaded, ハキ inserting 3 min after doing, it discharged. It showed kneading temperature in Table 2.

Blend which it discharges with 40 °C did sheeting with the10 inch roll , after cooling, wound around 10 inch roll for second timewith 90 °C, did kneading of vulcanization agent and sheeting-out did.

(4) Extrusion

Using extruder of L/D=400 mm/50 mm, cylinder temperature : inlet / intermediate section / die installation oral / die head 50/70/90/ 110 °C , thehose of internal diameter 9 mm outer diameter 13 mm extrusion it is with screw revolution 20 rpm.

(5) Vulcanization

It vulcanized with vulcanization condition which is shown in Table 2 and Table 3.

(6) Contraction measurement of extruded article

After vulcanizing due to steam vulcanization can with press vulcanization condition which is shown inthe Table 2 and Table 3 yield (%) of longitudinal direction of hose was measured.

(7) Property

After vulcanizing, with ambient temperature after 1 day leaving various propertywere measured with JIS K6301 . result is shown in Table 2.

However,

It measured solvent definition jp8 growth due to following met hod.

（ｉ）溶剤キレツ成長：

イソオクタン40、トルエン60の体積比の混合溶剤を40℃に保ち、押出品の収縮を測定した試料よりJIS 1号ダンベルを打抜き、その中心にJIS K 6301デマーシャ屈曲試験と同様の切傷をつけ、所定の延伸率に設定後混合溶媒に浸漬して切断までの時間を測定した。

(I) Solvent definition ツ growth :

It maintained mixed solvent of volume ratio of isooctane 40 and toluene 60 at the40 °C, JIS No.1 dumbbell it attached cut which is similar to JIS K 6301 falserumor - plain gauze bending test in blanking and center from thesample which measured contraction of extruded article, in specified draw ratio aftersetting soaked in mixed solvent and measured time to cutting.

（ｉｉ）耐燃料油性:Fuel C（イソオクタン／トルエン50/50体積%）およびFuel C/エタノール80/20体積%の混合液に40℃70時間浸漬した後の体積変化（ΔＶ）を求めた。

(Ii) Fuel oil resistance : 40 °C 7 0 hour after soaking, volume change (V) was sought from mixed solution of theFuel C(isooctane / toluene 50/50 vol%) and Fuel C/ ethanol 80/20 vol%.

表　　　2

試験番号			（実施例）1	（比較例）2	（比較例）3	（実施例）4	（比較例）5
配合（重量部）	アクリル系エラストマーA		100	100	100	100	100
	KYNAR 2801　1）		70	−	−	−	−
	KYNAR 2800　粉砕品　2）		−	70	70	−	−
	KYNAR 741　3）		−	−	−	50	50
	ステアリン酸		1	1	1	1	1
	ナウガード#445　4）		1	1	1	1	1
	シースト#6　5）		25	25	25	25	25
	旭サーマル　6）		35	35	35	35	35
	RS−107　7）		10	10	10	15	15
	HV−100　8）		10	10	10	10	10
	三井EPT−0045　9）		10	10	10	−	−
	TMPT　10）		2	2	2	2	2
	TMU　11）		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	フェノチアジン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	V−40　12）		8	8	8	8	8
混練	ニーダー温度	（℃）	40	160	40	40	40
加硫条件	温度	（℃）	170	165	160	170	150
	時間	（分）	20	60	30	30	60
加硫物の物性	100%引張応力	（kg／cm²）	43	42	24	51	23
	引張強さ	（kg／cm²）	111	117	57	110	91
	伸び	（%）	440	480	280	390	290
	硬さ		73	74	58	77	53
	溶剤キレツ成長性						

	試験番号	(実施例) 1	(比較例) 2	(比較例) 3	(実施例) 4	(比較例) 5
	延伸率50% (h)	1	>24	−	0.2	−
	40% (h)	>24	>24	<0.02	>24	0.005
	耐燃料油性					
	耐Fuel C ΔV(%)	20	21	29	19	33
	耐Fuel C/EtOH ΔV(%)	42	42	54	41	55
	ホース収縮率 (%)	5	35	3	7	4

表　3

	試験番号	(実施例) 6
配合(重量部)	アクリル系エラストマーB	100
	KYNAR 2801	70
	ステアリン酸	1
	ニッケルジチオカーバメート	1
	シースト#6	25
	旭サーマル	35
	RS−107	15
	(加硫剤)	
	安息香酸アンモニウム	1
	1−シアノエチル2−メチルイミダゾール	0.5
	ラウリル硫酸ナトリウム	1
	バルカー 13)	0.1
混練	ニーダー温度 (℃)	40
加硫条件	プレス 温度 (℃)	170
	時間 (分)	20
	ギヤーオーブン温度(℃)	150
	時間 (時間)	8
加硫物の物性	100%引張応力 (kg/cm²)	27
	引張強さ (kg/cm²)	133
	伸び (%)	470
	硬さ	70
	溶剤キレツ成長性 延伸率 40% (h)	24
	ホース収縮率 (%)	6

(註) 実施例及び比較例において使用した配合剤は

次のとおりである。

1） PENNWALT社製　ポリフッ化ビニリデン
2） 〃　〃
3） 〃　〃
4） ユニロイヤル社製、Naugard445
5） 東海カーボン社製、ISAFカーボンブラック
6） 旭カーボン社製、FTカーボンブラック
7） アデカアーガス社製、エステル系可塑剤
8） 日本石油化学社製、ポリブテン
9） 三井石油化学社製、エチレンプロピレンゴム
10） トリメチロールプロパントリメタクリレート
11） トリメチルチオ尿素
12） 日本油脂社製、過酸化物パーヘキサV−40
13） 東洋化学社製、有機イオウ化合物

THIS PAGE BLANK (USPTO)